

# RAMAN SCATTERED LIGHT INTENSIFYING DEVICE

Also published as:  
 JP3101707 (B2)

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号  
 特開平9-257578  
 (43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(5) Int.Cl.<sup>4</sup> F I 技術表示箇所  
 G 0 1 J 3/44 G 0 1 J 3/44  
 G 0 1 N 21/27 G 0 1 N 21/27 C  
 21/65 21/65

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

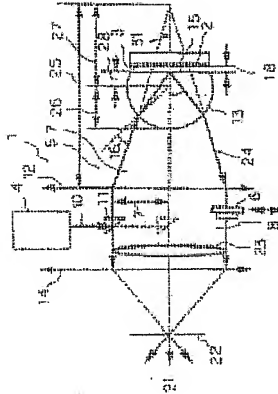
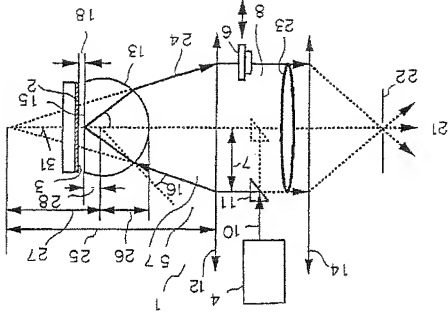
(21) 出願番号 特願平8-08555 (71) 出願人 00001144  
 工業技術院長  
 (22) 出願日 平成8年(1996)3月22日 東京新千代田区霞が隅1丁目3番1号  
 二又 政之  
 (72) 発明者 菱城味つくば市東1丁目1番4 工業技術  
 院産業技術融合領域研究所内  
 (72) 発明者 オットー アンドレアス  
 菱城味つくば市東1丁目1番4 工業技術  
 院産業技術融合領域研究所内  
 (74) 指定代理人 工業技術院産業技術融合領域研究所長

(54) 【発明の名称】 ラマン散乱光増強装置

(57) 【要約】

【課題】 金属表面近傍に存在するあらゆる試料からの極微弱なラマン散乱光成分を増強し、高感度で観測し分析する装置に関するものである。

【解決手段】 ATR法によりプリズム底面へのp偏光レーザ光の入射角と空隙厚さを共振条件に一致させることにより、金属表面プラズモンを共振励起する。それによって増強された金属表面近傍の電場は、理論計算により金属の誘電率に依存するが、金銀銅以外の遷移金属についても十分大きいことが確かめられた。この局所電場によりその近傍に存在する化学種からのラマンバンド強度を増強する。コーン上に放射されるラマン散乱光を全て集光し、分光器に伝達することにより非常に効率的な増強が得られる。



G01J3/44; G01N21/27; G01N21/64; G01N21/65; G01J3/44;  
 G01N21/25; G01N21/63; G01N21/64; (IPC1-7): G01J3/44;  
 G01N21/27; G01N21/65

- European:  
 Application number: JP19960093555 19960322  
 Priority number(s): JP19960093555 19960322

Abstract of JP 9257578 (A)  
 PROBLEM TO BE SOLVED: To intensify the Raman scattered light from a sample existing in the vicinity of a transition metal surface, and observe it with high sensitivity by resonantly exciting a surface plasmon(SPP) by using visible radiation by a total reflection attenuating(ATR) method. SOLUTION: The visible (p)-polarization incident light from a visible radiation irradiating device 4 is applied to a triangular prism 11 and a Weierstrass & delta prism 13. At this time, reflectance from the metallic base board 2 is monitored by a light detector 6, and a height from the optical axis of the prism 11 is controlled, and an illuminating angle 16 to a bottom surface 15 of the prism 13 is adjusted to a resonance angle of an SPP. A void thickness 18 between the bottom surface 15 and a surface of the base board 2 is directly observed in the rear of a condenser lens 12 through an interference fringe of the scattered light, and the base board 2 is pressed against the bottom surface 15 by a micrometer head, and is adjusted to an optimal thickness with every sample 3 to effectively excite the SPP. Therefore, a Raman band from the sample (chemical species) 3 is increased by an increased local electric field in the vicinity of a surface of the base board 2.

【特許請求の範囲】  
【請求項1】遷移金属表面付近に存在する試料からのラマン散乱光を、試料に焦点を置く照射・集光のための光学系、及び金属表面プラズモンを励起するためのA T R - S P P 光学系により増強する装置。

【請求項2】前記金属は、金・銀・銅の他に白金・ニッケル等の誘電率の虚部が大きな遷移金属であることを特徴とするラマンズベクトル増強装置。

【請求項3】前記試料は、固体、液体、気体またはその混合物であることを特徴とするラマンズベクトル増強装置。

【請求項4】前記照射・集光のための光学系は、球面収差のないことを特徴とし、プリズム底面への入射角が0°〜60°度で可変であり、試料からの0°〜60°度の極角及び0°〜360°度の方位角に放射される散乱光を集光できることを特徴とするラマンズベクトル増強装置。

【請求項5】前記A T R - S P P 光学系は屈折率1.7以上の高屈折率ガラスまたは結晶材料製のバイヤシュトラス型プリズムと金属基板上に形成した二軸サズベンジョーン、マイクロメータヘッドからなることを特徴とするラマンズベクトル増強装置。

【請求項6】遷移金属の基底と、前記遷移金属の基底の表面近傍に位置する試料に照射する可視光のP-偏向光を生成する可視光照射装置と、前記試料の表面に焦点を置き前記可視光照射装置からの可視光のP-偏向光を前記試料に所定の入射角で照射する照射光学系と、第一のレンズと第二のレンズを共軸光軸上に備え前記試料から発生するラマン散乱光を集光する集光光学系と、前記第一のレンズと第二のレンズとの間に配置されている光検出器とを備え、前記光検出器の出力によって前記入射角を表面プラズモンの共鳴角に調整するように構成したことを特徴とするラマンズベクトル増強装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明の属する技術分野】この発明は金属表面近傍に存在する微量試料からの極微弱なラマン散乱光成分を増強し、高感度で観測し分析する装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ラマンズベクトルは、固体、液体、気体及びその混合物の分子振動スペクトル測定法として従来知られていて、物質の存在状態の評価に用いられる。近年、高性能マルチチャネル光検出器及び高効率分光器の開発が行われているが、それを用いて高感度表面近傍に存在する単分子層以下の微量化学種からのラマン散乱光は非常に強く、スペクトル測定は一般には困難である(T. Maeda et al., J. Electrochem. Soc., 136, 10, 2985, 1989)。これらの微量化学種は金属表面固有の吸着電子状態を有し、それにより特徴的な触媒活性や反応性を示すことが多いので、

照射光学系7は微小三角プリズムA11と第一の集光レンズ12とバイヤシュトラス(Weierstrass)プリズムA13を備えている。集光光学系8はバイヤシュトラスA13と第一の集光レンズ12と第二の集光レンズA14とを備えている。バイヤシュトラスプリズム13と第一の集光レンズ12は照射光学系7と集光光学系8とに共通である。第一のレンズ12と第二のレンズ14との間に光検出器6が配置されている。

【0007】このように構成されたラマン散乱光増強装置1においてラマン散乱光の測定は次のようになされる。

【0008】可視光照射装置4は可視光のP-偏光入射光10を微小三角プリズムA11に入射する。バイヤシュトラスA13の底面15への入射角16は、光軸からの入射ビーム高さ17を、微小三角プリズムA11により制御することでコントロールされる。この入射角16は、基板2からの反射率を光検出器6によりモニタすることで、表面プラズモンSPPの共鳴角に容易に調整される。

【0009】バイヤシュトラスA13の底面15と基板2表面との空隙厚さ18は、マイクロメータヘッドにより基板2を底面15に押しつけることで制御される。空隙厚さ18は、散乱光の干渉経を通して第一集光レンズ12の後方で直接観測でき、少なくとも1/2波長から2波までの間で1/4波長毎に制御される。このようにして、表面プラズモンSPPを効果的に励起するために、試料によって決まる最薄空隙厚さに容易に調整することができる。ここで、第一集光レンズ12及びバイヤシュトラスA13は、端面収差を有さないもので入射光は常に基板2の表面の中心を照射する。図3に、バイヤシュトラスA13/空隙/銅フタロシアニド(1530cm<sup>-1</sup>, A<sub>1g</sub>)の極度の入射角(A)及び空隙厚さ依存性(B)：それぞれ(a)実験値及び

(b)計算値を示す。

【0010】また散乱角α<sub>S</sub>はバイエルシュトラスプリズムA13を用いることにより、β<sub>S</sub>(=arcsin(|sinα<sub>S</sub>|)/n)・n：屈折率、サファイアプリズム/空気/試料からの514.5nmの波長の散乱光のα<sub>S</sub>=36.2°がβ<sub>S</sub>=19.5°に低減できる。このバイヤシュトラスA13は、表面プラズモンSPPコーン内に放射される全てのラマン散乱光を集光するために非常に重要である。

【0011】半球状や円筒状プリズムでは、共鳴角(例えば先の系で36.2°)でコーン状に放射される散乱光は、実用的に最もF値の小さな集光系(F/0.7)を用いても、受容角≦35°であるので全てを集光することはできない。金属表面近傍に存在する試料からの散乱光は金属基底の高い反射率のためにバイエルシュトラスA13及び第2集光レンズ14へと放射される。このラマン散乱光光検21は、第2集光レンズ14により分光器の入射スリット22に集光される。

【0012】

【実施例】以下、本発明に係わるラマン散乱光増強装置により、観測された銀・金・銅または白金表面の銅フタロシアニン分子のラマンズベクトルは、SPP共振条件下で図2及び表1に示すように、全てのバンドについて著しく大きな増強度を示した(例えば銀系では空気媒質中では約300倍、白金系でも288倍)。また水溶液媒質中の化学種のラマンバンドは、空気媒質の場合の約4倍の更に大きな増強を示した(銀系では水溶液媒質で約1000倍、白金系でも約1000倍)。表1に本発明のラマン散乱光増強装置による吸着種であるCuPcのラマンバンド強度の増強度の基板金属依存性を示す。

【0013】

【表1】

Enhancement factor for Raman band intensity of CuPc (=6nm) on gold (Au), copper (Cu), silver (Ag) and platinum (Pt) under the SPP resonance.

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Au in air	Cu in air	Ag in air	Ag in water in air	Pt in air
1335	49.9	22.6	275	1228	288
1457	41.6	20.5	288	1305	269
1347	55.4	22.5	286	1322	294
1311	45.8	19.8			
1212	35.7	19.9			
1147	48.8	19.7	238	1153	136
1112	38.0	20.2	252	1128	139
1035					
959	43.4				
840			258		132
753	37.0		251		287
688	37.6		251		384
600					

\* normalized to the intensity for the external scattering geometry (without prism) with the same angle of incidence  $\theta_i (= \arcsin(\sin \alpha_{\text{CuPc}}/\sin \theta_i))$ .

図2に本発明のランダム散乱光増強装置によるバイヤシエトラスアリスズム/空層/銅フタロシアニン/白金試料のCuPcのランダムスペクトルの入射角( $\alpha_i$ )依存性を示す。

【0014】図4に本発明のランダム散乱光増強装置による白金表面のCuPcのランダムスペクトル: (上) SPP共振条件下、及び(下) 同じ試料の外部反射配置(同一入射角)での測定結果を示す(但し、真の強度はこの1/65である)。

【0015】

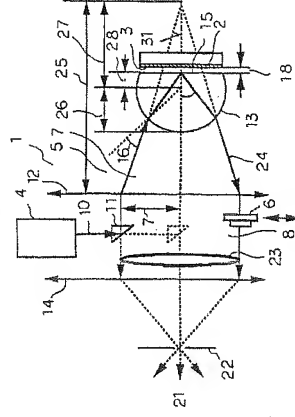
【発明の効果】このように、この発明のランダム散乱光増強装置ではATR法により、プリズム底面への入射角とギャップ厚さを系の構成要素の誘電率や励起波長等により一義的に決まる共振条件に一致させることにより、金属表面プラズモンを励起する(入射チャネル)。それによって増強された金属表面近傍の電場は、理論計算により金属の誘電率に依存するが、金・銀・銅以外の遷移金属についても充分大きいことが認められた。この局所電場により金属表面近傍に存在する化学種からのランダム散乱光(放射チャネル)を全て集光し分光器に伝達することにより、非常に効率的なランダム散乱光の増強が達成される。

【0016】以上説明したように、本発明に係るランダム散乱光増強装置によれば、金・銀・銅に加えて白金やニッケル等、非常に多くの遷移金属付存在する任意の化学種からのランダム散乱光強度を約100倍増強できる。かつ水溶液媒質で付加的な増強が得られるので、真空中、空気媒質中の金属表面のみならず電解/溶液界面の分光分析法として有用である。可視光照射装置4からの可視光のp-偏光入射角10°のバイヤシエトラスアリス

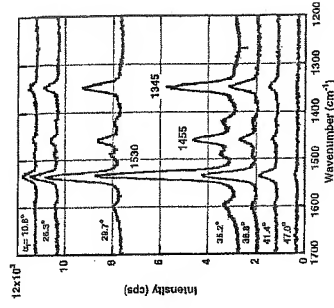
3 試料  
4 可視光照射装置  
5 照射・集光学系  
6 光検出器  
7 照射光学系  
8 集光学系  
10 可視光のp-偏光  
11 微小三角プリズム  
12 第一の集光レンズ  
13 バイヤシエトラスアリスズム  
14 第二の集光レンズ  
15 底面  
16 入射角( $\alpha_i$ )  
17 入射光の光軸からの高さ(y):  $\alpha_i = f(y)$

(f(y)は、用いた第1集光系とバイヤシエトラスアリスズムにより決まる関数)  
18 空層厚さ  
21 ラマン散乱光束  
22 入射スリット  
23 SPP共振  
24 ラマン散乱光  
25 焦点距離  
26 半径r  
27  $r \times n$  (n:屈折率)  
28  $r/n$   
31 仮想的な入射角 $\beta_i (= \arcsin(\sin \alpha_i / n))$

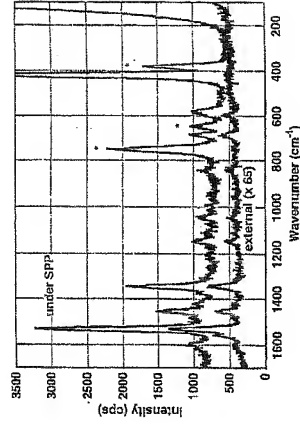
【図1】

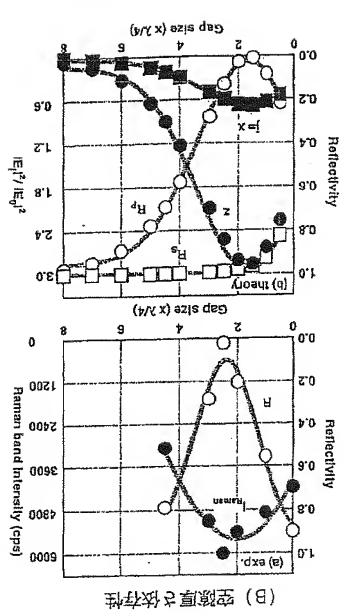
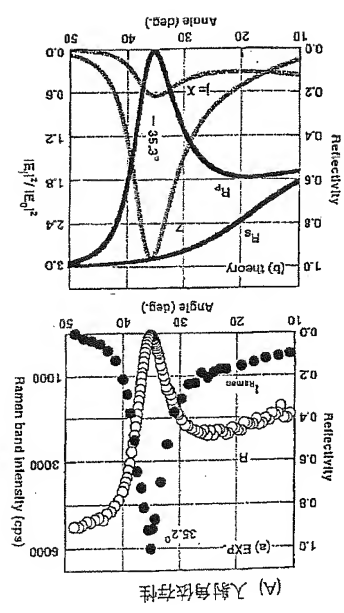


【図2】



【図4】





【図】

(9) 9-257578